

## 离子液体作为萃取剂测量挥发酚的研究

范大和, 丁燕, 王斌, 王伟

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:**酚类物质是水样中的重要污染物之一。提出了以疏水性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐为萃取剂按国标4-氨基安替比林法测量废水中低含量的挥发酚,方法简单,试剂环保,与国标方法对照,结果一致。且试验了离子液体的回收,效果满意。

**关键词:**离子液体;挥发酚;萃取

**中图分类号:** O652.62      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1671-5322(2009)01-0032-03

酚是一类有毒物质,其中挥发性酚毒性最大,人体摄入一定量的酚会出现急性中毒症状,长期饮用被酚污染的水,可引起头疼、瘙痒、贫血及神经系统障碍。酚的主要污染源来自煤气发生站、焦化厂、石油化工等工厂排出的废水,从而导致在水体、土壤和食品中的残留<sup>[1,2]</sup>。水中挥发酚的含量是环保、卫生部门重要的检测项目之一,常用的测定方法有4-氨基安替比林分光光度法(4-AAP)<sup>[3]</sup>、紫外光度法<sup>[4]</sup>、动力学光度法<sup>[5]</sup>、荧光光度法<sup>[6]</sup>、气相色谱法<sup>[7]</sup>。

其中4-AAP法是应用最为方便和普遍的方法。在测量低含量的挥发酚时,所用的萃取剂为氯仿,但氯仿是一种毒害神经的麻醉性、致癌性物质,已被美国环境保护署列入危险废物。

离子液体是一类在室温或室温附近呈液体状态的盐类,具有许多独特的物理化学性质,如蒸汽压低、不易挥发、通常无色无味;对于很多无机或有机物质都表现出良好的溶解能力,且具有介质和催化双重功能;具有较大的极性可调性,可以形成两相或多相体系,适合作为分离溶剂;电化学稳定性好等。离子液体已被广泛应用于萃取分离<sup>[8-11]</sup>。

本研究应用离子液体,1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [Bmim]PF<sub>6</sub>),代替氯仿来萃取显色产物,离子液体具有绿色环保的特点,与环

境监测的目标相一致。实验结果表明此方法测定结果与氯仿萃取结果一致。且离子液体因其不易挥发能被回收再利用。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料试剂

离子液体[Bmim]PF<sub>6</sub>(兰州化学物理研究所)不经过处理直接使用;其它化学试剂均为分析纯。铁氰化钾、苯酚(天津科密鸥化学试剂有限公司),4-氨基安替比林(上海华东师范大学化工厂)氯仿(上海申翔化学试剂有限公司)。

2%4-氨基安替比林溶液:称取2g分析纯4-氨基安替比林(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>)溶于无酚蒸馏水中,稀释至100mL,浑浊时用滤纸过滤使用,溶液必须临用时配制。

标准酚的工作液:称取1.00g经精制后苯酚,用无酚蒸馏水溶解,转移至1L褐色容量瓶中,用无酚蒸馏水稀释至刻度,此溶液1mL相当于1mg苯酚的储备液。标准酚工作溶液可以将酚贮备液适当稀释配制而成。

#### 1.2 实验步骤

水样的预处理按照国标方法GB-7490-87 4-氨基安替比林比色法。

显色:取标准配制的浓度为0.10mg/L的苯酚溶液25mL置于50mL小烧杯中,向其中分别加入2mL缓冲液,1.5mL4-氨基安替比林溶

收稿日期:2008-12-10

基金项目:江苏省环保厅基金资助项目(2007025);江苏省教育厅基金资助项目(05KJD150241)。

作者简介:范大和(1957-),男,江苏盐城人,副教授,主要研究方向为分析化学。

液,混匀,加入 1.5 mL 铁氰化钾溶液,再混匀。静置 3 min 显色。

萃取与测量:将显色后的溶液置于 50 mL 小烧杯中,准确加入 3.0 mL [Bmim]PF<sub>6</sub>,振荡 3 min 后,用吸管吸取下层离子液体层置于比色皿中分光光度计 440 nm 波长处测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体的选取

文献报道了多种离子液体应用于萃取分离,本工作要求测定废水中的酚类物质,为加入显色剂后的有机大分子团,因此以疏水性离子液体 [Bmim]PF<sub>6</sub> 作为萃取剂,这是一种常用的离子液体,有商品化的产品供应,来源方便,而且实验室易于合成。

### 2.2 离子液体的萃取效率的研究

离子液体与苯酚溶液体积比的选择对萃取效率有明显影响。实验选用了不同量的显色液作为萃取液水相,分别试验了 100、50、25、10 mL 显色液试验,结果表明以 3 mL 的离子液体萃取,选择 25 mL 的显色液为宜。按实验方法,试验了显色时间的影响,结果显示萃取 3 min 后达到平衡,随着时间的延长,离子液体层的吸光度不变。

### 2.3 检测波长的选择

在分光光度计上选用不同的波长进行试验,吸光度如图 1 所示,因此选用 440 nm 波长下试验。

### 2.4 废水样品的测定

在合成样品实验的基础上,将实验应用于实际水样,分别取自盐城市的两个化学工业园区,测量结果与国标方法相对照,结果一致。

## 参考文献:

- [1] Moore J W, Ramamourthy S. Organic Chemicals in Waters - Applied Monitoring and Impact Assessment[M]. New York: Springer - Verlag 1984.
- [2] Greenberg A E. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 15th Edn[M]. Washington: American Public Health Association, 1980.
- [3] 国家环保局《水和废水监测分析法》编委会. 水和废水监测分析法[M]. 第 3 版. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [4] 杨景芝,孙衍华,周杰,等. KBrO<sub>3</sub> - KBr 紫外分光光度法测定痕量苯酚[J]. 分析试验室,1999,18(4):57 - 59.
- [5] 李建平,张彦斌,魏小平. 表面活性剂增敏动力学光度法测定酚[J]. 分析化学,1998,26(5):586 - 589.
- [6] 张文伟,辛长波,李晓辉,等. 荧光光度法直接测定环境水中的苯酚和苯胺[J]. 分析试验室,2000,19(5):37 - 39.
- [7] Amankwa L N, Kuhr W G. Indirect Fluorescence Detection in Micellar Electrokinetic Chromatography[J]. Anal Chem, 1991,63:1 733 - 1 735.
- [8] Chun S K, Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of structural variation in room temperature ionic liquids on the selectivity

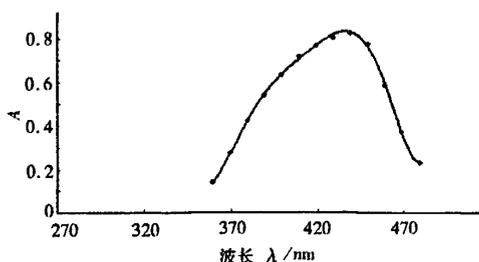


图 1 不同波长下的吸光度值

Fig. 1 Absorbance at different wavelengths

表 1 实际水样的测定结果

Table 1 The concentration of volatile phenols in waste water measured with proposed and conventional methods

样品来源	离子液体萃取法 挥发酚含量 /mg · L <sup>-1</sup>	氯仿萃取法 挥发酚含量 /mg · L <sup>-1</sup>
响水化工园区废水	0.052	0.050
滨海化工园区废水	0.436	0.427

每个样品平行测定 5 次

### 2.5 离子液体的回收

将萃取后的离子液体(含有苯酚显色产物) 10 mL 置于 50 mL 的小烧杯中,连续 3 次加入 10 mL 的氯仿进行反萃取,每次振荡 5 min,3 次反萃取结束后,离子液体层接近无色,以离子液体作空白溶液,测定其吸光度值,吸光度值为 0.035。

## 3 结论

离子液体用于萃取酚类物质与以往常用的氯仿相比,离子液体的用量更少,萃取效率也很高,时间也更短,且离子液体比氯仿更环保。使用离子液体作为萃取剂测定苯酚的线性范围为 0.2 ~ 80 μg/L。离子液体能够被很好地回收。

- and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether[J]. *Anal Chem*, 2001, 73: 3 737 - 3 741.
- [9] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V, Buchanan A C, Holbrey J D, Bridges N J, Rogers R D. Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene - bis(tert - octylbenzo - crown - 6) in ionic liquids[J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 3 078 - 3 083.
- [10] Shimojo K, Goto M. Solvent extraction and stripping of silver ions in room temperature ionic liquids containing calixarenes [J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 5 039 - 5 044.
- [11] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V. Solvent extraction of Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> based on room temperature ionic liquids containing monoaza - substituted crown ethers[J]. *Anal Chem*, 2004, 76: 2 773 - 2 779.

## Ionic Liquid as Extraction Agent for Detection of Volatile Phenols in Wastewater

FAN Da-he, DING Yan, WANG Bin

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

**Abstract:** Phenols are one of the important pollutants in wastewater. In this research, ionic liquid 1 - butyl - 3 - methylimidazolium hexafluorophosphate was applied as extraction agent for detection of volatile phenols in wastewater. The results for detection of real samples in chemical zones were consistent with conventional method. The experiment for recovery of ionic liquid was done and the result was satisfying.

**Keywords:** ionic liquids; volatile phenols; extraction

(责任编辑:张英健;校对:沈建新)

(上接第 31 页)

### 参考文献:

- [1] 李艳红,解庆林,白少元,等.利用人工湿地系统深度处理城市污水尾水[J].*环境工程*,2006,24(3):86-89.
- [2] 张丽,朱晓东,邹家庆.人工湿地深度处理城市污水处理厂尾水[J].*工业水处理*,2008,28(1):85-87.
- [3] Ji GD, Sun TH, Zhou QX, et al. Constructed subsurface flow wetland for treating heavy oil produced water of the Liao the Oil field in China[J]. *Ecological Engineering*, 2002, 18: 459 - 465.
- [4] 国家环境保护总局.水和废水的监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] 王世和,王薇,俞燕.水力条件对人工湿地处理效果的影响[J].*东南大学学报:自然科学版*,2003,33(3):359-362.

## Treatment of Chemical Sewage Plant Effluent by Constructed Wetland

YANG Chun-sheng, JIN Jian-xiang, DING Cheng, YAN Jin-long, LI Zhao-xia

(College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

**Abstract:** Based on the model of constructed wetland, the treatment experiments on effluent of chemical sewage plant were done. High removal rates of contaminations were obtained. Some characteristic contaminations decreased to the discharge standard. The influence and regularity of hydraulic retention time on constructed wetland's COD, BOD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N, TP, Cu, Volatile Phenol and AOC1 removal effect are analyzed in detail. And purification mechanism is explored. The results show it is an accessible way to treat chemical sewage effluent by constructed wetland. It is shown that the optimal running conditions with hydraulic residence time of 4 d, with COD loading rate of 42.8 kg · (10<sup>-4</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) was determined. Meanwhile, the optimal parameters of different operation condition are proposed so as to provide references for further development, design and operation of constructed wetland.

**Keywords:** constructed wetland; chemical sewage effluent; advanced treatment; hydraulic residence time

(责任编辑:范大和;校对:张英健)